

Соединение IV, выход 82 %, $T_{пл}$ 86—87 °С. Найдено, %: С 78,7; Н 6,2. $C_{14}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 78,5; Н 6,5. ИК спектр: 1695, 1620. Спектр ПМР: δ 3,57 (с, 3-Н), 6,82 и 7,60 (дд, 16 Гц, —CH=CH—).

цис-4а(β)-Гидрокси-1-метил-2(α)-фенилдекагидрохинолин-4-он (V) и цис-4а(β)-гидрокси-1-метил-2(α)-фенилоктагидропириндин-4-он (VI). К раствору 0,1 моль соединений III, IV в 100 мл диоксана добавляют 30 мл 30 %-го водного раствора метиламина. Реакционную смесь выдерживают при температуре 20—25 °С в течение 24 ч, растворитель отгоняют при пониженном давлении, остаток растворяют в 100 мл эфира, добавляют 150 мл воды и подкисляют до pH 2 соляной кислотой. Органическую часть отделяют, а водный раствор подщелачивают насыщенным раствором бикарбоната натрия. Выделившийся продукт экстрагируют эфиром, сушат сульфатом натрия, растворитель упаривают, а остаток кристаллизуют из смеси бензол — гексан 1 : 5.

Соединение V, выход 85 %, $T_{пл}$ 68—69 °С. Найдено, %: N 5,5. $C_{16}H_{21}NO_2$. Вычислено, %: N 5,4. ИК спектр: 3490, 1710. Спектр ПМР: 1,33—1,50 (м, 2H); 1,61—2,00 (м, 5H); 1,98 (с, 1—CH₃); 2,15 (с, 8a—H); 2,40—2,48 (м, 1H); 2,50 (д.д, 14,0 Гц, 3,5 Гц, 3—Hβ); 2,95 (д.д, 14,0 Гц, 12,0 Гц, 3—Hα); 3,31 (д.д, 12,0 Гц, 3,5 Гц, 2—Hβ); 7,21—7,39 (м, 5H_{аром}).

Соединение VI, выход 85 %, $T_{пл}$ 54—55 °С. Найдено, %: N 5,4. $C_{15}H_{19}NO_2$. Вычислено, %: N 5,7. ИК спектр: 3500, 1720. Спектр ПМР: δ 1,68—1,80 (м, 1H); 1,98 (с, 1—CH₃); 2,02—2,16 (м, 4H); 2,38—2,46 (м, 1H); 2,51 (д.д, 14 Гц, 3,0 Гц, 3—Hβ); 2,62 (с, 7a—H); 3,00 (д.д, 14 Гц, 12 Гц, 3—Hα); 3,36 (д.д, 12 Гц, 3 Гц, 2—Hβ); 7,24—7,36 (м, 5H_{аром}).

Этиленкетали VII, VIII. К раствору соединений V, VI в 50 мл бензола добавляют 10 мл этиленгликоля и 1,5 г *n*-толуолсульфокислоты. Реакционную смесь кипятят в приборе с ловушкой Дина — Старка в течение 40 мин, разбавляют 200 мл хлористого метилена и подщелачивают раствором бикарбоната натрия. Органическую часть отделяют, сушат сульфатом натрия, растворитель отгоняют, а остаток кристаллизуют из гексана.

Соединение VII, выход 92 %, $T_{пл}$ 100—101 °С. Найдено, %: N 4,49. $C_{18}H_{25}NO_3$. Вычислено, %: N 4,62. ИК спектр: 3575.

Соединение VIII, выход 63 %, $T_{пл}$ 77—78 °С. Найдено, %: N 4,51. $C_{17}H_{23}NO_3$. Вычислено, %: N 4,65. ИК спектр: 3570.

Список литературы

1. Соколов Д. В., Пралнев К. Д., Есеналиев М. З. и др. // Хим.-фарм. журн. 1977. Т. 11. № 5. С. 81.
2. Baliah V., Natarajan A. // Indian J. Chem. Sect. B. 1981. V. 20. B. P. 830.
3. Jacobsen Jon E., Levin J., Overman E. L. // Journ. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 4329.
4. Станишевский Л. С., Тищенко И. Г., Звонак А. М. // ХГС. 1975. № 5. С. 670.
5. Murphy D. K., Alumbaugh R. L., Rikborn B. // Journ. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 2649.

УДК 547.458.81

О. В. ЗУБЕЦ, М. В. ШИШОНОК,
Е. В. ГЕРТ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

АЗОТНОКИСЛЫЙ ВАРИАНТ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ II ИЗ НАТИВНОГО ВОЛОКНА

К концу 50-х гг. за рубежом началось интенсивное развитие производства и многоцелевое использование целлюлозы (Ц) в качественно новой, коллоидной, форме — микрокристаллической. Микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) выделяют из нативной Ц частичным гидролизом разбавленными минеральными кислотами до так называемой пре-

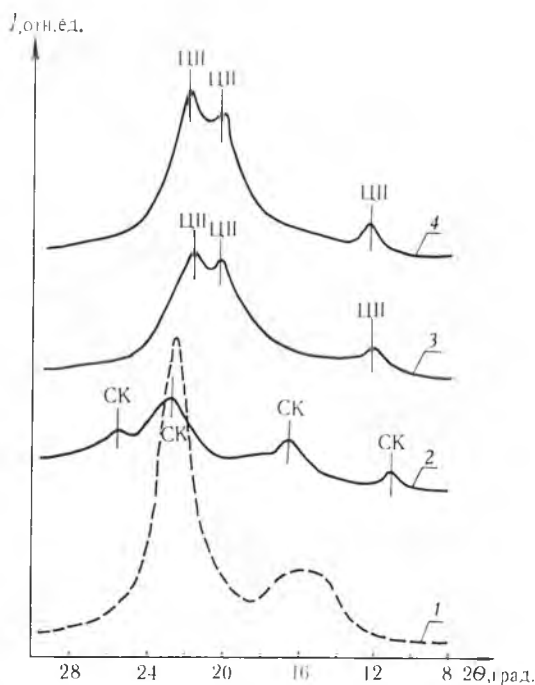


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов: волокнистой Ц (1); продукта взаимодействия волокнистой Ц с 68 %-й HNO_3 —СК (2); Ц II, регенерированной водой из СК (3); МКЦ II, выделенной гидролизом из Ц II (4)

дельной степени полимеризации (СП), определяемой размерами плотных участков волокна — кристаллитов. При этом происходит удаление аморфной связующей и Ц переходит в порошковое состояние. Характерной особенностью МКЦ, определяющей ее физические и потребительские свойства, а следовательно, и практическую значимость, является то, что она состоит изглоподобных высококристаллических агрегатов макромолекул, дезинтеграция которых в полярных жидкостях приводит к возникновению устойчивых гелей [1]. Благодаря этому качеству МКЦ находит широкое применение в различных отраслях промышленности как наполнитель, загуститель, стабилизатор, носитель активного начала [2]. Подобного свойства лишена порошковая Ц, получаемая путем механоразмола.

Очевидно, что фазовое состояние, СП и дисперсность частиц МКЦ относятся к числу основных параметров, влияющих на ее гелеобразующую и сорбционную способность, а следовательно, и на потребительские качества. Наиболее распространенным приемом улучшения гидрофильных свойств Ц является мерсеризация, т. е. перевод структуры Ц I в структуру Ц II, называемую гидратцеллюлозой [3]. В результате обработки волокна раствором гидроксида натрия образуется щелочная Ц, последующее разрушение которой водой вызывает трансформацию кристаллической решетки нативной Ц (Ц I) в решетку Ц II. Естественно ожидать и от МКЦ II проявления лучших гидрофильных и, соответственно, гелеобразующих свойств по сравнению с МКЦ I. Исходя из того, что кристаллиты Ц II меньше кристаллитов Ц I [4], логично полагать, что гидролитическое расщепление полимера со структурой Ц II должно приводить к МКЦ с повышенной степенью дисперсности. Однако применение для получения МКЦ II и щелочных (мерсеризация), и кислотных (гидролиз) реагентов, необходимость промежуточной промывки или нейтрализации мерсеризованного полимера сильно усложнили бы процесс. В этой связи мы предлагаем выделять МКЦ из нативных волокон древесной Ц по кислотной схеме, используя давно известную и незаслуженно забытую специфику взаимодействия Ц с азотной кислотой, способной при определенной концентрации выполнять роль «мерсеризирующего агента» [5].

Эксперименты проводили на сульфатной Ц (СП=800) с использованием азотной кислоты марки «осч». Рентгенодифракционный контроль осуществляли на приборе ДРОН-2,0 (Си К α -излучение, Ni — фильтр). Условия подготовки всех образцов (прессованные таблетки) и их съемки были идентичными. Водоудерживающую способность (ВУС) оценивали по [6]. Сорбционные свойства определяли согласно [7]. Образцы для записи ИК спектров (прибор Specord 75-IR) готовили по методике [8]. Поскольку исследуемые образцы МКЦ представляли различные полиморфные модификации Ц, то индекс кристалличности оценивали не по рентгенограммам, а из соотношения интенсивностей полос поглощения

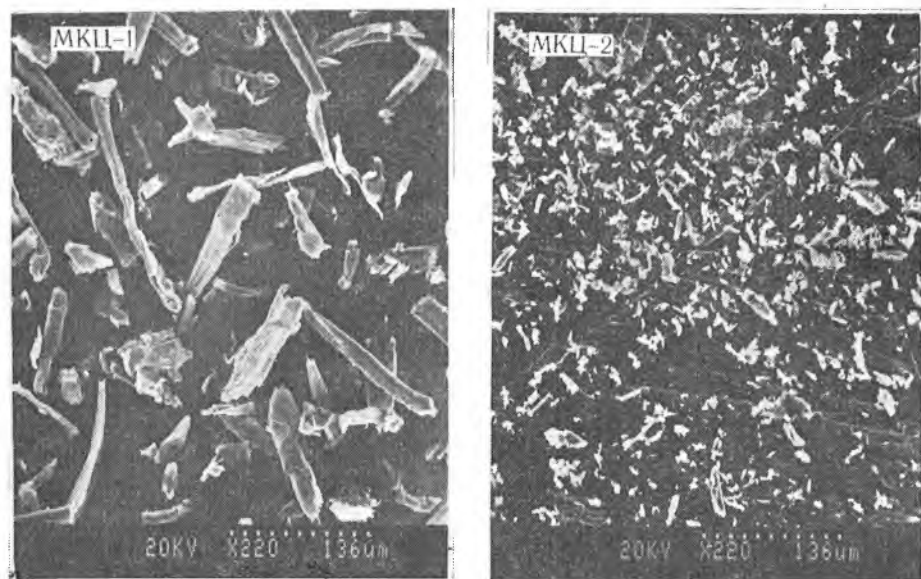


Рис. 2. Растровые электронные микрофотографии:
МКЦ I (а); МКЦ II (б)

1372 см^{-1} и 2900 см^{-1} ИК спектра, согласно [9]. Данные растровой электронной микроскопии (прибор Hitachi S-520) использовали для построения дифференциальных кривых распределения частиц МКЦ по размерам (образцы металлизировали золотом в газопламенном разряде). С помощью фотоколориметра Радуга 2Б оценивали степень белизны препаратов.

Основная идея данного подхода вытекает из особенности взаимодействия Ц с азотной кислотой концентрации 67—69 %, результатом которой является глубокая перестройка фазовой структуры волокна без нарушения его целостности. Эту закономерность впервые обнаружил Кнехт еще в 1904 г. [10]. Им было установлено, что азотная кислота способна присоединяться к Ц с формированием сорбционного соединения стехиометрического состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{HNO}_3$, получившего впоследствии имя первооткрывателя. При контакте с водой «соединение Кнехта» (СК), подобно щелочной Ц, легко разлагается с образованием Ц II (рис. 1). Таким образом, физическая сущность перехода нативной Ц к ее гидратированной форме под действием раствора гидроксида натрия и азотной кислоты одна и та же [11], хотя некоторые характеристики конечного продукта (Ц II) зависят от типа используемого реагента. Например, при кислотном варианте получения Ц II имеет место большая деполимеризация и декристаллизация исходного материала. Отличительной особенностью этого варианта является также небольшая (всего несколько минут) продолжительность обработки, достаточная для достижения желаемого эффекта. В процессах переработки Ц, протекающих в кислых средах, предпочтительней, разумеется, «кислотная мерсеризация». Ее использование предельно упрощает схему получения МКЦ II из нативной Ц, которая сводится к следующему. Полимер обрабатывают в течение 2—5 мин 67—69 %-й азотной кислотой и отжимают приблизительно до двухкратного привеса. К набухшей Ц добавляют воду в количестве, необходимом для образования разбавленного (1—3н) раствора из кислоты, сорбированной волокном. Далее, нагревая систему, проводят гидролитическое расщепление волокна до порошкообразной массы. Перечисленные операции обеспечивают быстрое получение МКЦ II, исходя из Ц I (см. рис. 1).

На рис. 2, а представлены растровые электронные микрофотографии частиц МКЦ I и МКЦ II, полученных из одной и той же Ц, в одинаковом

Некоторые характеристики образцов МКЦ

Образец МКЦ	Индекс кристалличности	ВУС, %	Количество сорбированного йода, мг I ₂ /г цел.	СП	Степень белизны, %
МКЦ II до предлагаемой схемы	0,46	81	151,0	40	98
МКЦ I	0,61	48	18,2	170	95
МКЦ I («LT» ЧСФР)	0,60	49	57,2	180	90
МКЦ I («FND» Германия)	0,62	43	18,8	180	95

режиме гидролиза. Уже из чисто качественного сравнения снимков видно, что введение простой и непродолжительной операции структурной модификации полимера 68,5 %-й азотной кислотой позволяет существенно повысить дисперсность и однородность частиц МКЦ (рис. 2, б). Согласно расчетам, размеры примерно 65 % частиц МКЦ II не превышают 5 мкм.

В таблице приведены некоторые показатели МКЦ II в сравнении с характеристиками параллельно полученной из той же Ц МКЦ I и образцов МКЦ I зарубежных фирм. Как видим, МКЦ II отличается от других препаратов пониженной кристалличностью и СП. Существенно выше у нее оказываются водоудерживающая и, в особенности, сорбционная способность. Операция превращения нативной структуры в форму гидратцеллюлозы приводит также и к некоторому возрастанию степени белизны.

Рассматриваемый способ получения МКЦ II хорошо вписывается, на наш взгляд, в существующие химико-технологические процессы перевода Ц в микрокристаллическое состояние, позволяет, используя всего лишь один реагент, без введения каких-либо дополнительных компонентов и воздействий получать высокодисперсный, однородный порошковый материал с повышенными гидрофильностью и сорбционной способностью.

Список литературы

1. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза, Л. Сегала. М., 1974. Т. 2. С. 412.
2. Целлюлоза в форме порошка: Аннотированный указатель литературы. Фрунзе, 1986.
3. Кленкова Н. И. // Структура и реакционная способность целлюлозы. М., 1976. С. 188.
4. Takahashi Masae, Takenaka Haruko // Journ. Soc. Fiber Sci. and Technol. 1980. V. 36. № 5. P. 75.
5. А. с. 1481234 СССР // БИ. 1989. № 19.
6. Шишонок М. В., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н., Сташенок З. В. // Химия древесины. 1982. № 1. С. 38.
7. Aziz K., Amin Abou-Stat M. // Cellul. Chem. and Technol. 1974. V. 8. № 5. P. 443.
8. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В. П. Карливаня. Рига, 1981. С. 32.
9. Nelson S. L., O'Connor R. T. // Journ. Appl. Polim. Sci. 1964. V. 8. P. 1325.
10. Knecht E. // Ber. 1904. № 37. P. 549.
11. Шишонок М. В., Герт Е. В., Филанчук Т. И., Капуцкий Ф. Н. // Журн. прикл. химии. 1987. № 5. С. 1153.